



1775

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

: Attn: APPLICATION BRANCH

Morio GAKU et al.

: Docket No. 2000_1503A

Serial No. 09/699,419

:

Filed October 31, 2000

:

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975

COPPER-CLAD BOARD SUITABLE FOR
MAKING HOLE WITH CARBON DIOXIDE
GAS LASER, METHOD OF MAKING HOLE
IN SAID COPPER-CLAD BOARD AND
PRINTED WIRING BOARD COMPRISING
SAID COPPER-CLAD BOARD

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 314105/99, filed November 4, 1999, Japanese Patent Application No. 314106/99, filed November 4, 1999, Japanese Patent Application No. 75430/00, filed March 17, 2000, Japanese Patent Application No. 75431/00, filed March 17, 2000, Japanese Patent Application No. 169031/00, filed June 6, 2000, and Japanese Patent Application No. 169032/00, filed June 6, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Morio GAKU et al.

By Matthew Jacob
Matthew Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/jef
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
September 10, 2002

RECEIVED
SEP 13 2002
TC 1700 MAIL ROOM



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年11月 4日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第314105号

出 願 人

Applicant (s):

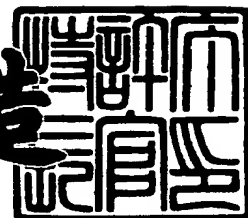
三菱瓦斯化学株式会社

RECEIVED
SEP 13 2002
IC 1700 MAIL ROOM

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3084870

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99250

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内

【氏名】 岳 杜夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社内

【氏名】 池口 信之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社内

【氏名】 加藤 禎啓

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【代理人】

【識別番号】 100086128

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 1 丁目 3 3 番 2 号 三翔第 1 3 3 ビル二階

【氏名又は名称】 小林 正明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014649

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面処理銅箔付き銅張板及びそのプリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 両面処理銅箔の少なくとも周囲の一部を金属板の片面或いは両面に接着させた金属板キャリア付き銅箔を、少なくとも外層に使用して、加熱、加圧下に接着し、その後キャリアの金属板を剥離して得られることを特徴とする表面処理銅箔付き銅張板。

【請求項 2】 処理銅箔の少なくとも樹脂面に接着しない面の処理が、ニッケル処理又はその合金処理である請求項 1 記載の表面処理銅箔付き銅張板。

【請求項 3】 該金属板キャリアが、厚さ 200～500 μm のアルミニウム板であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表面処理銅箔付き銅張板。

【請求項 4】 該銅張板の樹脂が、多官能性シアン酸エステル化合物、該シアン酸エステルプレポリマーを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の表面処理銅箔付き銅張板。

【請求項 5】 請求項 1 記載の銅張板の処理面上から、銅箔を加工するに十分なエネルギーの炭酸ガスレーザーを、パルス発振にて直接照射してスルーホール及び／又はブラインドビアホールを形成して得られることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 6】 炭酸ガスレーザーのパルスエネルギーが、10～60mJであることを特徴とする請求項 5 記載のプリント配線板。

【請求項 7】 炭酸ガスレーザー孔あけ後、孔周辺に発生した銅箔バリを除去するとともに、銅箔表面の一部を平面的にエッチングすることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載のプリント配線板。

【請求項 8】 銅張板の熱硬化性樹脂に絶縁性無機充填剤を 10～80 重量%配合していることを特徴とする請求項 5、6 又は 7 記載のプリント配線板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面に処理を施した両面処理銅箔の少なくとも周囲の一部を接着し

て一体化した金属板キャリア付き両面処理銅箔を、少なくとも外層に使用した銅張板、及びそのプリント配線板に関する。さらに詳しくは、金属キャリアの周囲を付着させた両面処理銅箔を用いて積層成形することにより、表面の打痕や樹脂付着のない銅張板を作成することができ、この銅張板を用い、その上から直接炭酸ガスレーザーを照射し、小径のスルーホール及び／又はブラインドビアホールを形成して作成される高密度のプリント配線板に関する。好適には、孔あけ後に、薬液にて孔周辺の銅箔バリを除去すると同時に銅箔表面の一部を平面的にエッチングし、全体を銅メッキして作成される銅張板を用いて得られたプリント配線板は、細密パターンを作成でき、又、樹脂や打痕がないことから、炭酸ガスレーザーの孔あけ時の孔あけ不良がなく、高密度の小型プリント配線板として、新規な半導体プラスチックパッケージ用等に適している。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体プラスチックパッケージ等に用いられる高密度のプリント配線板の表層銅箔には表面処理を施したものは使用されなかった。又、スルーホール用の貫通孔をドリルであけていた。近年、ますますドリルの径は小径となり、孔径が0.15mmφ以下となっていており、このような小径の孔をあける場合、ドリル径が細いため、孔あけ時にドリルが曲がる、折れる、加工速度が遅い等の欠点があり、生産性、信頼性等に問題のあるものであった。

また、表裏の銅箔にあらかじめネガフィルムを使用して所定の方法で同じ大きさの孔をあけておき、更には内層の銅箔にも同様の孔を予めエッチングで形成したものを配置しておき、炭酸ガスレーザーで表裏を貫通するスルーホールを形成しようとする、内層銅箔の位置ズレ、上下の孔の位置のズレを生じ、接続不良、及び表裏のランドが形成できない等の欠点があった。更に近年ますます高密度化するプリント配線板において、耐熱性、耐マイグレーション性、吸湿後の絶縁性等が問題になってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の問題点を解決した銅張板及びプリント配線板の提供を目的と

する。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、両面処理を施した銅箔の周囲の一部を金属板キャリアに接着した処理銅箔を少なくとも外層に用い、積層成形して外層両面処理銅箔付き銅張板とすることにより、銅箔上のキズ、打痕、樹脂付着が殆ど無い銅張板を提供する。更にそれを用いてプリント配線板とすることにより、打痕、樹脂付着等が原因となる細密パターンでのショート、断線等が無い、高密度のプリント配線板を提供する。

又、プリント配線板を作成する場合の孔あけにおいて、表面の金属板キャリアを剥離後、処理銅箔上に炭酸ガスレーザーを直接照射することにより、スルーホール及び／又はブラインドビアホールをあけることが可能であり、高速で小径の孔が効率的に作成できる。加工後、孔部には銅箔のバリが発生する場合がある。機械的研磨でこのバリをとることもできるが、寸法変化等の点から、薬液によるエッチングが好適である。孔あけ後に薬液を吹き付けて表層の銅箔の一部をエッチング除去すると同時に銅箔バリをもエッチング除去する。

【0005】

これを銅メッキでメッキアップして得られる両面銅張板を用い、表裏に回路形成を行い、定法にてプリント配線板とする。表裏の回路を細密にするためには、表裏層の銅箔を $2\sim 7\mu\text{m}$ とすることが好ましく、この場合にはショートやパターン切れ等の不良の発生もなく、高密度のプリント配線板を作成することができる。更には、加工速度はドリルであける場合に比べて格段に速く、生産性も良好で、経済性にも優れているものが得られる。

又、多官能性シアノ酸エステル、該シアノ酸エステルプレポリマーを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物を銅張板の樹絶縁層として使用することにより、耐熱性、耐マイグレーション性、吸湿後の耐熱性等に優れたものが得られる。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明は、両面処理銅箔を使用し、この銅箔の少なくとも周囲の一部を金属板

好ましくはアルミニウムキャリアに接着させ、これを用いて積層成形して銅張板を作成する。このようにして得られた銅張板は銅箔表面の打痕、樹脂付着が殆ど無く、その後の細密パターン作成において、打痕、樹脂付着等が原因のショート、断線の発生を抑えることができ、高密度プリント配線板の作成において、不良率発生が低減できる。

このようにして得られた銅張板は、アルミニウム等のキャリアが付着しており、このままその上からメカニカルドリルでドリリングすることが可能であり、ドリリングでの発熱除去、銅箔バリ防止に使用できる。メカニカルドリリングで孔あけできない孔径 $80\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ の孔は、アルミニウムキャリアを剥離後に、銅箔を加工するに十分なエネルギーの炭酸ガスレーザーを用いて、直接銅箔の上にエネルギーをパルス発振で照射し、スルーホール及び／又はブラインドビアホールをあける。孔あけされたプリント配線板は、主に半導体チップの搭載用として使用される。孔あけ後、表裏及び内層の銅箔のバリが発生する場合があるが、この場合、高圧でエッチング液を吹き付けるか、吸引して孔内を通し、内外層の銅箔のバリを溶解除去する。その後、定法にて全体を銅メッキし、回路形成等を行ってプリント配線板を作成する。

【0007】

本発明で使用する銅張板を作成するのに必要な両面処理銅箔としては、一般に公知の銅箔が挙げられる。好適には表面にニッケル、亜鉛等の合金処理を施した銅箔が使用される。この銅箔は、外層板としては、好適には厚さ $3\sim 12\mu\text{m}$ の電解銅箔の両面を処理したものが使用される。内層板としては厚さ $9\sim 35\mu\text{m}$ のものが好適に使用される。又この銅箔を接着するキャリア用金属板は特に限定しないが、好適には厚さ $200\sim 500\mu\text{m}$ のアルミニウムが使用される。銅箔の周囲の少なくとも一部はキャリアの金属板に接着させてあり、一体で使用する。

【0008】

表面処理としては、少なくとも炭酸ガスレーザーを照射する外層銅箔の外側面に、ニッケル、亜鉛、クロム、タングステン、コバルト、鉄等の1種又は2種以上の金属あるいは合金からなる、一般に公知の銅箔表面処理を施したものを使用する。好適にはニッケルを含有する処理が使用される。銅箔表面は平滑でも、凹

凸が形成されていてもよい。処理方法は一般に公知の方法が適用される。例えば、生箔の上に上記金属の粒子を付着させて粗化处理を施した後、薄い銅メッキを施し、さらにその上に上記金属層又は合金層を形成するトリート処理を行い、そのうえに防錆処理を施して作成された銅箔等が使用される。このような処理を銅箔両面に施した後、保護金属板の片側あるいは両側にこの銅箔を配置し、少なくとも側端部の一部を接着剤等で金属板に接着して、保護金属板の片面あるいは両面に、両面処理銅箔の付いた物を得る。金属板としては、アルミニウム、鉄、その他の金属板あるいは合金板が使用できる。好適にはアルミニウム板が使用される。厚みは特に限定しないが、積層成形するときステンレス板の代わりに使用する場合、厚さは200～500 μ mとするのが好ましい。片側に両面処理銅箔がついたものは、積層成形時にプリプレグ側に両面処理銅箔が向くようにして一番外側に配置し、両側に両面処理銅箔が付着したものは中にこれを配置し、複数枚これを組み合わせて、これを熱盤間に置き、加熱、加圧下に、好ましくは真空下に積層成形する。一般の積層成形においては、積層成形時にステンレス板を使用する。このステンレス板の厚さは1～2mmであり、熱盤間に入れる数が限定される。又、プリプレグの両側に銅箔を配置する際にゴミ等が混入し、打痕、樹脂付着などの原因になる。しかしながら、本発明の金属板付き銅箔を使用すると、ゴミ等の混入が殆どなく、又金属板として200～500 μ mのものを使用するため、熱盤間にステンレス板を使用するのに比して多数枚入れることができ、生産性にも優れている。

本発明で使用する銅張板は、少なくとも1層以上の銅の層が存在する銅張板、多層板であり、基材補強されたもの、フィルム基材のもの、補強基材の無い樹脂単独のもの等が使用可能である。しかしながら、寸法収縮等の点からガラス布基材銅張板が好ましい。又、高密度の回路を作成する場合、表層の銅箔は、最初から薄いものを使用できるが、好適には、9～12 μ mの厚い銅箔を積層成形しておいて、炭酸ガスレーザーで孔あけ後表層の銅箔をエッチング液で3～7 μ mまで薄くしたものを使用する。

【0009】

本発明の金属板キャリア付き両面処理箔は、積層成形時に複数枚セットしてス

ステンレス板を使用せずに積層成形できる。このためプレス熱盤間に1～2mm厚さのステンレス板を使用するよりは、多数枚入れることが可能となり、生産性に優れている。積層成形後に加工方法、すなわち孔あけの方法によっては金属板を剥離してプリント配線板に加工する。メカニカルドリルでは金属板の上から孔あけができ、炭酸ガスレーザーでの孔あけでは金属板を除去してから処理銅箔上から孔あけを行う。

【0010】

銅張板の基材としては、一般に公知の、有機、無機の織布、不織布が使用できる。具体的には、無機の繊維としては、E、S、D、Mガラス等の繊維等が挙げられる。又、有機繊維としては、全芳香族ポリアミド、液晶ポリエステル、ポリベンザゾールの繊維等が挙げられる。これらは、混抄でも良い。ポリイミドフィルム等のフィルム類も使用可能である。

【0011】

本発明で使用する銅張板の熱硬化性樹脂組成物の樹脂としては、一般に公知の熱硬化性樹脂が使用される。具体的には、エポキシ樹脂、多官能性シアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミドシアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミド樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられ、1種或いは2種類以上が組み合わせて使用される。出力の高い炭酸ガスレーザー照射による孔あけ加工する場合のスルーホール形状を考慮すると、ガラス転移温度が150℃以上の熱硬化性樹脂組成物が好ましく、耐湿性、耐マイグレーション性、吸湿後の電気的特性等の点から多官能性シアン酸エステル樹脂組成物が好適である。

【0012】

本発明の好適な熱硬化性樹脂分である多官能性シアン酸エステル化合物とは、分子内に2個以上のシアナト基を有する化合物である。具体的に例示すると、1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス(4-ジシアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエ

ーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナトフェニル)ホスフェート、およびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などである。

【0013】

これらのほかに特公昭41-1928、同43-18468、同44-4791、同45-11712、同46-41112、同47-26853及び特開昭51-63149号公報等に記載の多官能性シアン酸エステル化合物類も用いられ得る。また、これら多官能性シアン酸エステル化合物のシアナト基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する分子量400~6,000のプレポリマーが使用される。このプレポリマーは、上記の多官能性シアン酸エステルモノマーを、例えば鉍酸、ルイス酸等の酸類；ナトリウムアルコラート等、第三級アミン類等の塩基；炭酸ナトリウム等の塩類等を触媒として重合させることにより得られる。このプレポリマー中には一部未反応のモノマーも含まれており、モノマーとプレポリマーとの混合物の形態をしており、このような原料は本発明の用途に好適に使用される。一般には可溶な有機溶剤に溶解させて使用する。

【0014】

エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。具体的には、液状或いは固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブタジエン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンチルエーテル等の二重結合をエポキシ化したポリエポキシ化合物類；ポリオール、水酸基含有シリコン樹脂類とエポハロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジル化合物類等が挙げられる。これらは1種或いは2種類以上が組み合わせて使用され得る。

【0015】

ポリイミド樹脂としては、一般に公知のものが使用され得る。具体的には、多官能性マレイミド類とポリアミン類との反応物、特公昭57-005406号公報に記載の末端三重結合のポリイミド類が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、単独でも使用されるが、特性のバランスを考え、適宜組み合わせ使用するのが良い。

【 0 0 1 6 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、組成物本来の特性が損なわれない範囲で、所望に応じて種々の添加物を配合することができる。これらの添加物としては、不飽和ポリエステル等の重合性二重結合含有モノマー類及びそのプレポリマー類；ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエン、マレイン化ブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソプレン、ブチルゴム、フッ素ゴム、天然ゴム等の低分子量液状～高分子量のelasticなゴム類；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、スチレン-イソプレンゴム、ポリエチレン-プロピレン共重合体、4-フッ化エチレン-6-フッ化エチレン共重合体類；ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド等の高分子量プレポリマー若しくはオリゴマー；ポリウレタン等が例示され、適宜使用される。また、その他、公知の有機、無機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光増感剤、難燃剤、光沢剤、重合禁止剤、チキソ性付与剤等の各種添加剤が、所望に応じて適宜組み合わせて用いられる。必要により、反応基を有する化合物は硬化剤、触媒が適宜配合される。

【 0 0 1 7 】

本発明に使用する銅張板は、熱硬化性樹脂組成物の中に、絶縁性無機充填剤を添加できる。特に炭酸ガスレーザー孔あけ用としては、孔の形状を均質にするために10～80重量%、好ましくは、20～70重量%添加する。絶縁性無機充填剤の種類は特に限定はない。具体的には、タルク、焼成タルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カオリン、アルミナ、ウオラストナイト、合成雲母等が挙げられ、1種或いは2種以上を配合して使用する。平均粒子径は1 μ m以下が好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、それ自体は加熱により硬化するが硬化速度が遅く、作業性、経済性等に劣るため使用した熱硬化性樹脂に対して公知の熱硬化触媒を用い得る。使用量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.005～10重量部、

好ましくは0.01～5重量部である。

【0019】

炭酸ガスレーザーの波長は、9.3～10.6 μm が使用される。パルスエネルギーは、好適には5～60mJ/パルスで、所定パルス照射して孔あけする。スルーホール及び／又はブラインドビアホールをあける場合、最初から最後まで同一のパルスエネルギーを照射して孔あけする方法、エネルギーを途中で高くするか、低くして孔あけする方法、いずれの方法でも良い。

本発明において、炭酸ガスレーザーで孔あけすると、孔周囲に銅箔のバリが発生する。孔部に発生した銅のバ리를エッチング除去する方法としては、特に限定しないが、例えば、特開平02-22887、同02-22896、同02-25089、同02-25090、同02-59337、同02-60189、同02-166789、同03-25995、同03-60183、同03-94491、同04-199592、同04-263488号公報で開示された、薬品で金属表面を溶解除去する方法(SUEP法と呼ぶ)による。エッチング速度は、一般には0.02～1.0 μm /秒で行う。また、内層の銅箔バ리를エッチング除去する場合、同時に銅箔の表面の一部をもエッチング除去し、好適には厚さ2～7 μm とすることにより、その後の銅メッキされた銅箔に細密なパターンを形成でき、高密度のプリント配線板とすることができる。

【0020】

銅張板の裏面には、孔が貫通した後の過剰照射されたレーザーによるレーザーマシン加工テーブルの損傷を防ぐために、単に金属板を配置することも可能であるが、好ましくは、金属板の表面の少なくとも一部を接着させた樹脂層を銅張多層板の裏面銅箔と接着させて配置し、スルーホールをあけた後に金属板を剥離する。

【0021】

加工されたスルーホール及び／又はブラインドビアホール内部の表層、内層銅箔の樹脂が接着していた面には1 μm 程度の樹脂層が銅箔表面に残存する場合が殆どである。この樹脂層を、エッチング前にデスミア処理等の一般に公知の処理で事前に除去が可能であるが、液が小径の孔内部に到達しない場合、内層の銅箔表面に残存する樹脂層の除去残が発生し、銅メッキとの接続不良になる場合がある

。従って、より好適には、まず気相で孔内部を処理して樹脂の残存層を完全に除去し、次いで孔内部及び表裏の銅箔バリをエッチング除去する。

【0022】

気相処理としては一般に公知の処理が使用可能であるが、例えばプラズマ処理、低圧紫外線処理等が挙げられる。プラズマは、高周波電源により分子を部分的に励起し、電離させた低温プラズマを用いる。これは、イオンの衝撃を利用した高速の処理、ラジカル種による穏やかな処理が一般には使用され、処理ガスとして、反応性ガス、不活性ガスが使用される。反応性ガスとしては、主に酸素が使用され、化学的に表面処理をする。不活性ガスとしては、主にアルゴンガスを使用する。このアルゴンガス等を使用し、物理的な表面処理を行う。物理的な処理は、イオンの衝撃を利用して表面をクリーニングする。低紫外線は、波長が短い領域の紫外線であり、波長として、184.9nm、253.7nm がピークの短波長域の波長を照射し、樹脂層を分解除去する。

【0023】

孔内部は、通常の銅メッキを施すことも可能であるが、また銅メッキで孔内部を一部、好適には80容積%以上充填することもできる。

【0024】

【実施例】

以下に実施例、比較例で本発明を具体的に説明する。尚、特に断らない限り、『部』は重量部を表す。

【0025】

実施例 1

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン900部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン100部を150℃で溶融させ、攪拌しながら4時間反応させ、プレポリマーを得た。これをメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解した。これにビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)400部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:ESCN-220F、住友化学工業<株>製)600部を加え、均一に溶解混合した。更に触媒としてオクチル酸亜鉛0.4部を加え、溶解混合し、これに無機充填剤(商品名:焼成タ

ルク、日本タルク<株>、平均粒子径 $4\mu\text{m}$)2000部、及び黒色顔料8部を加え、均一攪拌混合してワニスAを得た。このワニスを厚さ $100\mu\text{m}$ のガラス織布に含浸し 150°C で乾燥して、ゲル化時間(at 170°C)102秒、ガラス布の含有量が50重量%のプリプレグ(プリプレグB)を作成した。

【0026】

厚さ $12\mu\text{m}$ の両面処理銅箔にニッケル合金処理(ジャパンエナジー<株>Y処理)を施した電解銅箔を、厚さ $300\mu\text{m}$ のアルミニウム板に 530mm 角の端部 10mm を片面に貼りつけたキャリア付き銅箔C、両面に貼りつけたキャリア付き銅箔Dを作成した。上下外側にキャリア付き銅箔Cを、銅箔がプリプレグB2枚を配置した側を向くように配置し、その内側にはキャリア付き銅箔D、プリプレグB2枚を交互に配置し、最外層上下に 2mm のステンレス板、さらにその外側にクッションを置いたものを熱盤間にいれ、 200°C 、 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 30mmHg 以下の真空下で2時間積層成形し、両面銅張積層板Eを得た(図1)。なお熱盤間には両面銅張板として20枚分を入れた。

一方、ポリビニルアルコールを水に溶解した樹脂を厚み $50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗布し、 110°C で20分乾燥して、厚さ $20\mu\text{m}$ の塗膜を有するバックアップシートFを作成した。

【0027】

この両面処理銅箔付き銅張積層板Eの下側にバックアップシートFを置き(図2(1))、上側からパルスエネルギー 15mJ の炭酸ガスレーザーを6ショット/ポイント照射し、径 $100\mu\text{m}$ のスルーホールを 50mm 角内に900個形成した。これを1ブロックとし、合計70ブロックのスルーホールをあけた図2(2))。

下側のバックアップシートを除去し、SUEP液を高速で吹き付けて、表裏のバリを溶解除去すると同時に、表裏層の銅箔を $4\mu\text{m}$ まで溶解した図2(3))。デスミア処理後、銅メッキを $15\mu\text{m}$ 付着させた後、既存の方法にて回路(ライン/スペース= $50/50\mu\text{m}$)、ハンダボール用パッド等を形成し、少なくとも半導体チップ部、ボンディング用パッド部、ハンダボールパッド部を除いてメッキレジストで被覆し、ニッケル、金メッキを施し、プリント配線板を作成した。このプリント配線板の評価結果を表1及び表2に示す。

【 0 0 2 8 】

実施例 2

エポキシ樹脂（商品名：エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製）300部、及びエポキシ樹脂（商品名：ESCN220F、住友化学工業<株>製）700部、ジシアンジアミド35部、2-エチル-4-メチルイミダゾール1部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、均一に攪拌混合してワニスとした。これを厚さ100 μm のガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間150秒、ガラス布の含有量48重量%のプリプレグG、厚さ50 μm のガラス布に含浸、乾燥させてゲル化時間170秒、ガラス布の含有量31重量%のプリプレグHを作成した。

【 0 0 2 9 】

このプリプレグGを1枚使用し、上下に35 μm の電解銅箔を置き、190℃、20kgf/cm²、30mmHg以下の真空下で積層成形し、両面銅張積層板Iを得た。この板の表裏に回路を形成後、黒色酸化銅処理を施した後、上下に上記プリプレグHを各1枚置き、その外側に両面に処理を施した12 μm の電解銅箔（商品名：SQ-VLP、三井金属<株>）を厚さ200 μm のアルミニウム板に周囲10mmを接着し、アルミニウム板の片面及び両面に両面処理銅箔の付着したものを作成し、実施例1と同様に熱盤間に設置し、上記と同様の条件で積層成形して4層の多層板を作成した。その後、キャリアとして使用したアルミニウム板をドリル加工用のエントリーボードとして使用し、アルミニウム板を剥離し、一番上のアルミニウム板はそのまま残し、4層板を5枚重ね、また1.6mmの紙フェノール板をバックアップボードとして4層板の下面に置き、メカニカルドリルで孔径200 μm の貫通孔をあけた。

【 0 0 3 0 】

更に4層板の一番上のアルミニウム板を剥離した後、直接パルスエネルギーが15mJの炭酸ガスレーザーを3ショット照射してブラインドビアホールをあけた。全体をSUEP処理を施して銅箔厚さ3 μm まで溶解除去した後、プラズマ装置の中に入れ処理してから、過マンガン酸カリウム水溶液にてデスミア処理を行なって、実施例1と同様に銅メッキ等を行い、プリント配線板を作成した。評価結果を表1及び表2に示す。

【 0 0 3 1 】

比較例 1

実施例 1 のプリプレグBを 2 枚使用し、これに表面処理のない厚さ $12\ \mu\text{m}$ の一般の電解銅箔を積層成形して両面銅張板を作成した。これを用い、表面に何も処理せずに炭酸ガスレーザーで実施例 1 と同様に孔あけを行なったが、レーザーが反射して孔はあかなかった。

【0032】

比較例 2

実施例 2 において、4 層の多層板を作成する際に、アルミニウム板を使用せず、ステンレス板を用いて通常の構成方法で、即ち銅箔、プリプレグを交互に積層してセットアップした他は実施例 2 と同様にして積層成形した。この場合、銅箔表面に樹脂、傷が多く、実施例 2 と同じ条件で炭酸ガスレーザーで孔あけを行ったが、傷の付いた表面銅箔処理のとれた箇所に照射したレーザーは孔をあけなかった。

【0033】

比較例 3

エポキシ樹脂（商品名：エピコート5045）2,000部、ジシアンジアミド70部、2-エチルイミダゾール2部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、更に実施例 1 で使用したのと同じ絶縁性無機充填剤を800部加え、攪拌混合して均一分散してワニスを得た。これを厚さ $100\ \mu\text{m}$ のガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間140秒（at 170°C ），ガラス含有量52重量%のプリプレグJ、ゲル化時間180秒、厚さ $50\ \mu\text{m}$ のガラスクロスを使用しガラス含有量35重量%のプリプレグKを得た。プリプレグJを2枚使用し、両面に $12\ \mu\text{m}$ の電解銅箔を置き、 180°C 、 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 30mmHg 以下の真空下で2時間積層成形して両面銅張積層板Lを得た。この積層板Lの両面に回路を形成し、黒色酸化銅処理後、その両面にプリプレグKを各1枚置き、その外側に $12\ \mu\text{m}$ 銅箔を配置し、同様に積層成形した。これを用い、実施例 2 と同様にメカニカルドリルで孔あけして孔径 $200\ \mu\text{m}$ のスルーホールを形成した。炭酸ガスレーザーでは直接照射しても孔はあかなかった。SUEP処理を行わず銅メッキを施し、同様にプリント配線板とした。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 4 】

比較例 4

実施例 2 の両面銅張板 I を用い、内層のスルーホールとなる箇所の銅箔を孔径 $100\mu\text{m}$ となるように上下銅箔をエッチング除去し、回路を形成した後、銅箔表面を黒色酸化銅処理して、その外側にプリプレグ H を各 1 枚置き、その外側に $12\mu\text{m}$ の電解銅箔を配置し、同様に積層成形して 4 層板を作成した。この多層板を用い、スルーホールを形成する表面の位置に孔径 $100\mu\text{m}$ の孔を 900 個、銅箔をエッチングしてあけた。同様に裏面にも同じ位置に孔径 $100\mu\text{m}$ の孔を 900 個あけた（図 3（1））。1 パターン 900 個を 1 ブロックとして 70 ブロック、合計 63,000 の孔を、表面から炭酸ガスレーザーで、出力 $15\text{mJ}/\text{パルス}$ にて 3 ショットかけ、スルーホールをあけた（図 3（2））。後は比較例 3 と同様にして、SUEP 処理を行わずに、デスミア処理を 1 回施し、銅メッキを $15\mu\text{m}$ 施し（図 3（3））、以後実施例 2 と同様に、表裏の回路形成等を行い、プリント配線板を作成した。評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 3 5 】

比較例 5

アルミニウムキャリア付銅箔を使用しなかった他は実施例 1 と同様に操作して積層成形したが、銅箔表面に大きな凹凸が発生し、細密パターンの形成が不可能であった。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

項目	実施例		比較例	
	1	2	3	4
表裏面ランドとの隙間、 μm	0	0	0	22
内層との孔位置のズレ、 μm	-	0	0	36
パターン切れ及びショート、個数	0/200	0/200	55/200	52/100
ガラス転移温度、 $^{\circ}\text{C}$	235	160	139	160

【 0 0 3 7 】

【表 2】

項目	実施例		比較例	
	1	2	3	4
スルーホール・ヒートサイクル試験、%				
100 サイクル	1.1	1.2	1.6	3.9
300 サイクル	1.2	1.4	3.8	6.5
500 サイクル	1.4	1.6	5.0	29.9
孔あけ時間、分	20	-	630	-
耐マイグレーション性 (HAST)、Ω				
常態	2×10^{11}	-	1×10^{11}	-
200hrs.	8×10^8		$< 10^8$	
500hrs.	8×10^8		-	
700hrs.	7×10^8			
1000hrs.	7×10^8			

【 0 0 3 8 】

<測定方法>

1) 表裏孔位置のズレ

孔径100又は200 μ mの孔を900孔/ブロック として70ブロック（孔計63,000孔）作成した。

炭酸ガスレーザー及び/又はメカニカルドリルで孔あけを行ない、1枚の銅張板に 63,000孔をあけるに要した時間、及び表裏に直径300 μ mのランドを形成した場合、ランド用銅箔と孔との隙間、及び内層銅箔のズレの最大値を示した。

2) 回路パターン切れ、及びショート

実施例、比較例で、孔のあいていない板を同様に作成し、ライン/スペース=50/50 μ mの櫛形パターンを作成した後、拡大鏡でエッチング後の200パターンを目視にて観察し、パターン切れ、及びショートしているパターンの合計を分子

に示した。

3) ガラス転移温度

DMA 法にて測定した。

4) スルーホール・ヒートサイクル試験

各スルーホール孔にランド径 $300\mu\text{m}$ を作成し、900孔を表裏交互につなぎ、1サイクルが、 260°C ・ハンダ・浸せき30秒→室温・5分 で、500サイクルまで実施し、抵抗値の変化率の最大値を示した。

5) 耐マイグレーション性(HAST)

孔壁間 $150\mu\text{m}$ のスルーホールをそれぞれ表裏交互に1個ずつつなぎ、これを平行に50個つないで、100セット作成し、 130°C 、85%RH、1.8VDC にて所定時間処理後に、取り出し、スルーホール間の絶縁抵抗値を測定した。

【0039】

【発明の効果】

本発明により提供される両面処理を施した銅箔の少なくとも周囲の一部を接着したキャリア付き銅箔を用いて、複数枚積層成形した銅張積層板は、積層に当りステンレス板が不要であり、得られた銅張積層板は打痕、樹脂付着、傷等が極めて少ない。このため、その後のパターン形成において、それに起因するショート、パターン切れがなく、高密度のプリント配線板を得ることができる。

【0040】

更に孔径 $80\sim 150\mu\text{m}$ のスルーホール及び／又はブラインドビアホールを形成する場合、得られた両面処理銅箔付き銅張板の銅箔上に直接炭酸ガスレーザーエネルギーを照射して孔あけを行うことにより、メカニカルドリリングに比べて格段に加工速度が速く、生産性も大幅に改善できる。又、その後、孔部に発生した銅箔バリを溶解除去すると同時に、銅箔の表面の一部を溶解し、好ましくは $2\sim 7\mu\text{m}$ とすることにより、その後の銅メッキによるメッキアップにおいても、細密パターンを形成することができ、高密度のプリント配線板を作成することができる。加えて、絶縁性無機充填剤を添加することにより、孔形状が良好となり、更にランド銅箔とのズレもないプリント配線板を得ることができる。さらに、熱硬化性樹脂組成物として多官能性シアン酸エステル化合物、該シアン酸エステルブ

レポリマーを必須成分とする樹脂組成物を使用することにより、耐熱性、耐マイグレーション性、吸湿後の耐熱性等に優れたプリント配線板を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 の銅張板を積層成形する構成図。

【図 2】

実施例 1 の積層された銅張板への炭酸ガスレーザーによるスルーホール用貫通孔あけ (2)、SUEP によるバリ除去及び表層の銅箔のエッチング (3)、銅メッキ (4) の工程図である。

【図 3】

比較例 4 の両面銅張多層板の炭酸ガスレーザーによる孔あけ及び銅メッキの工程図である (SUEP 無し)。

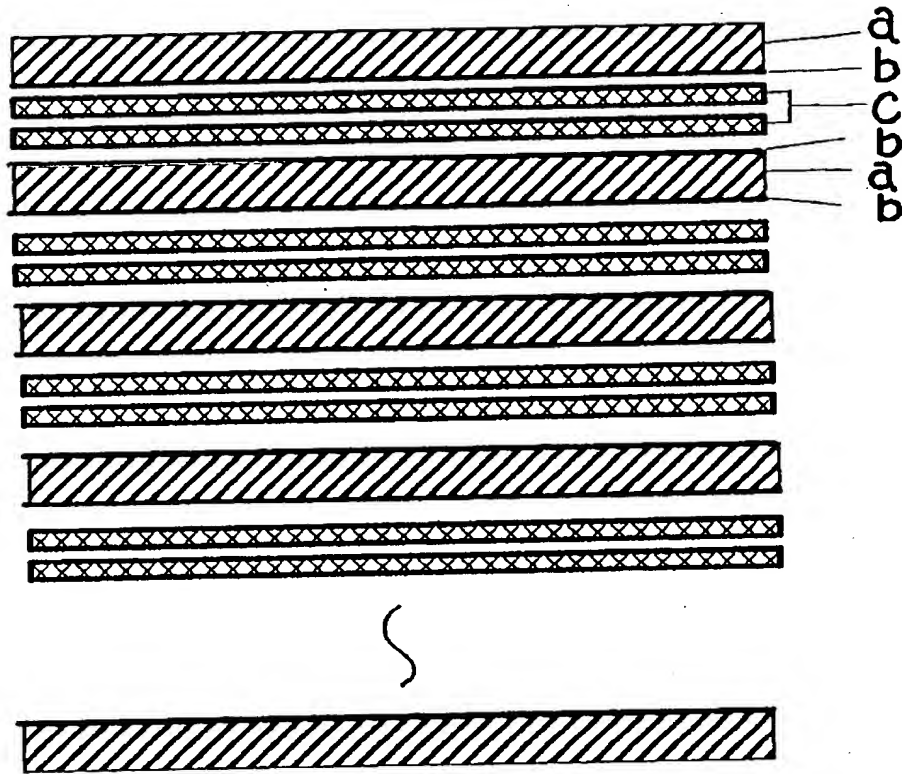
【符号の説明】

- a 両面処理銅箔付着用アルミニウム板
- b 両面処理された銅箔
- c プリプレグB
- d 内層銅箔
- e ガラス布基材積層板
- f ポリビニルアルコール層
- g バックアップシート用アルミニウム箔
- h 発生した銅箔のバリ
- i 炭酸ガスレーザーで孔あけしたスルーホール
- j エッチングして薄くなった外層銅箔
- k 銅メッキされたスルーホール
- l ズレを生じた内層銅箔
- m 銅メッキされた 4 層板スルーホール部
- n スルーホール孔壁とランド銅箔との間の隙間

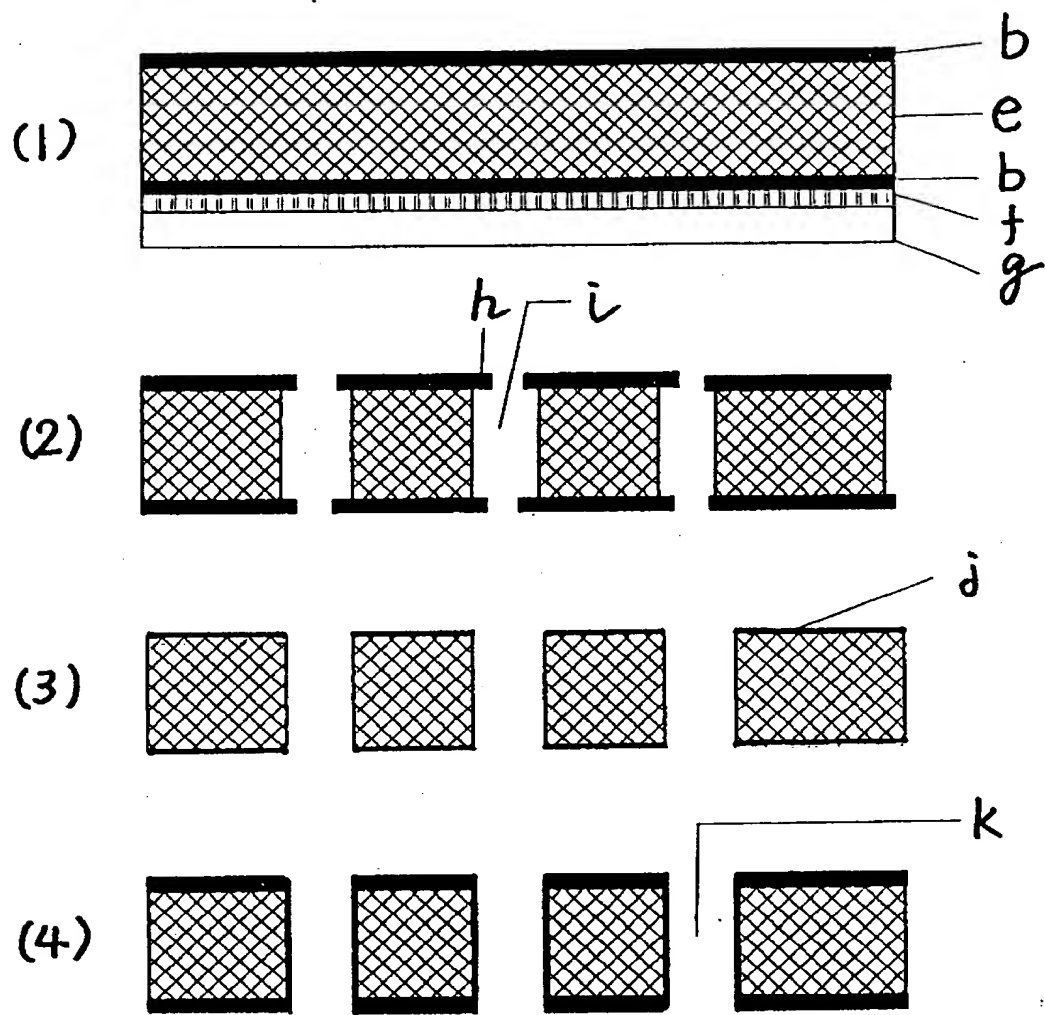
【書類名】

図面

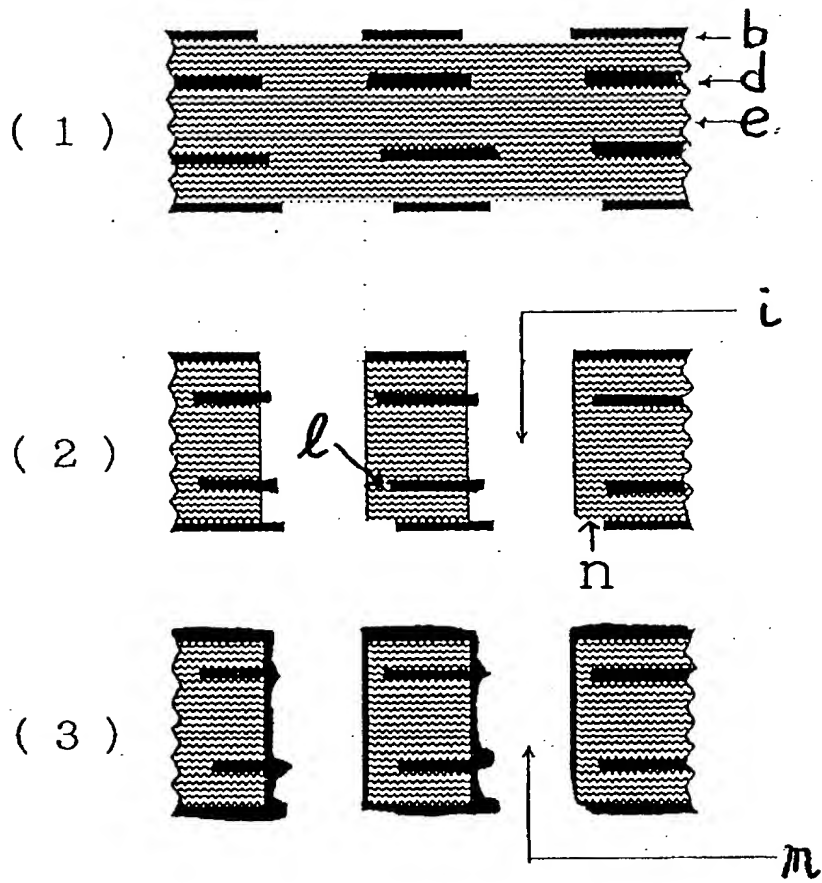
【図 1】



【图 2】



【図3】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 打痕、樹脂付着のない銅張板を作成し、この銅張板を用いて高速に小径の孔をあけ、且つ信頼性の優れた高密度のプリント配線板を得る。

【解決手段】 両面処理を施した銅箔の少なくとも周囲の一部を接着したキャリア付き銅箔を用いて積層成形した銅張板、及び銅張板の処理銅箔面の上から、好適には、10～60mJ/パルスより選ばれた高出力の炭酸ガスレーザーを直接照射して外層及び内層銅箔を加工除去してスルーホール及び／又はブラインドビアホールを形成して得られたプリント配線板。

【効果】 打痕、樹脂付着のない銅張板が得られると共に、かつ細密パターンの作成に適したプリント配線板が得られる。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第314105号
受付番号	59901079210
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成11年11月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年11月 4日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社